

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07082075 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 03 . 95**

(51) Int. Cl

C30B 15/00
C30B 29/24
C30B 29/28
H01L 39/02
// G02B 1/02
H01S 3/16

(21) Application number: **05233294**

(22) Date of filing: **20 . 09 . 93**

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor: **MORITA SHOJI**

(54) **METHOD FOR GROWING OXIDE SINGLE CRYSTAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To grow an oxide single crystal having excellent crystallinity using a rotary pull-up method by promoting the natural convection of a molten liquid and stably keeping the form of the solid-liquid interface to be convex to the molten liquid side.

CONSTITUTION: An oxide single crystal having an optical

absorption peak in infrared region is grown by a rotary pull-up method. The oxygen partial pressure in the growth atmosphere is controlled within the range of 10^{-2} to 10^{-7} atm to control the convection of the molten liquid and grow the oxide single crystal while stably keeping the solid-liquid interface between the crystal and the molten liquid.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-082075

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl. C30B 15/00
C30B 29/24
C30B 29/28
H01L 39/02
// G02B 1/02
H01S 3/16

(21)Application number : 05-233294 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD
(22)Date of filing : 20.09.1993 (72)Inventor : MORITA SHOJI

(54) METHOD FOR GROWING OXIDE SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To grow an oxide single crystal having excellent crystallinity using a rotary pull-up method by promoting the natural convection of a molten liquid and stably keeping the form of the solid-liquid interface to be convex to the molten liquid side.

CONSTITUTION: An oxide single crystal having an optical absorption peak in infrared region is grown by a rotary pull-up method. The oxygen partial pressure in the growth atmosphere is controlled within the range of 10^{-2} to 10^{-7} atm to control the convection of the molten liquid and grow the oxide single crystal while stably keeping the solid-liquid interface between the crystal and the molten liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-82075

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/00	Z			
29/24		8216-4G		
29/28		8216-4G		
H 0 1 L 39/02	Z A A B	9276-4M		
// G 0 2 B 1/02		7724-2K		
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-233294

(22)出願日 平成5年(1993)9月20日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 森田 章二

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 酸化物単結晶の育成方法

(57)【要約】

【目的】 融液の自然対流を促進して固液界面の形状を融液側に凸の状態を安定して維持しながら、結晶性の優れた酸化物単結晶を回転引上法で育成する方法を提供しようとするものである。

【構成】 赤外領域に光学吸収のピークを有する酸化物単結晶を回転引上法で育成する方法において、育成雰囲気酸素分圧を 10^{-2} ～ 10^{-7} 気圧の範囲で制御することにより融液対流を制御して結晶と融液の固液界面を安定に保ちながら酸化物単結晶を育成する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤外領域に光学吸収のピークを有する酸化物単結晶を回転引上法で育成する方法において、育成雰囲気酸素分圧を 10^{-2} ～ 10^{-7} 気圧の範囲で制御することにより融液対流を制御し、結晶と融液の固液界面が下に凸の状態を保ちながら酸化物単結晶を育成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体レーザー、光学結晶及び酸化物超伝導体薄膜等のエピタキシャル成長用基板に適した酸化物単結晶、例えば $DyAlO_3$ 、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 、 $Dy_4Al_2O_9$ 、 $DyGaO_3$ 、 $Dy_3Ga_5O_{12}$ 、 $Dy_4Ga_2O_9$ などを育成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】回転引上法は大型で良質の単結晶を育成することができるので、シリコン半導体の他にも数多くの酸化物単結晶の育成に用いられている。図5は、従来の高周波誘導加熱法を適用した回転引上装置の断面図である。高周波誘導用のワークコイル14に高周波電力を印加してつば15を加熱し、つばに充填した原料を溶融する。この融液16に種結晶17を浸し、十分になじませた後、所定の速度で回転させながら上方に引き上げて結晶成長を行う。酸化物単結晶の育成では、引上速度は毎時0.5～5.0mm程度である。材料によっては抵抗加熱で加熱する場合もある。なお、酸化物単結晶を高周波誘導加熱で育成するときには、つばに白金、イリジウム、あるいはモリブデンなどの金属が主に用いられる。また、つばの周囲及び上方には保温のために断熱材及びアフターヒータで覆う場合が多い。そして、育成雰囲気は酸化物単結晶を育成する場合、通常、不活性ガスや酸化雰囲気中で育成される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】回転引上法で単結晶を育成するときに、成長結晶と融液の固液界面の形状が、結晶内に残留する歪みや融液の安定性など、結晶の品質に大きな影響を与える。固液界面の形状は、基本的には育成する材料の融点の等温線を反映するため、融液対流によって決まる融液内の温度分布で決定される。

【0004】融液対流の要因は、基本的に2つに大別される。1つは融液内の温度勾配に起因する自然対流である。融液内の温度勾配は使用する耐火物の材質や形状、アフターヒータの形状、つばとアフターヒータとの距離、つばと高周波誘導用ワークコイルとの相対的位置などにより決まる。融液対流を生ずるもう1つの原因は、結晶の回転あるいはつばの回転に起因する強制対流である。

【0005】固液界面の形状は自然対流と強制対流のバランスで決まり、定性的には自然対流が優勢な場合は固

液界面は融液側に凸となり、強制対流が優勢な場合には逆に融液側に凹となる傾向がある。結晶成長中に固液界面の形状が急激に変化すると、結晶に歪みや割れが生じたり、引上結晶の直径が変動するなどの支障を来し、極端な場合は引上結晶が融液から離れて結晶の育成を不可能にする。それ故、固液界面の形状を融液側に凸の状態を安定に維持することは結晶成長において極めて重要なことであり、そのために結晶の回転数を変化させたり、高周波誘導用ワークコイルを移動させるなどの方策が取られてきたが、その効果は必ずしも十分でなかった。

【0006】また、回転引上法で単結晶を育成する方法において、結晶の光吸収特性が結晶成長過程に重要な影響を及ぼすことがある。多くの高融点酸化物の融液の輻射スペクトルは、その代表例である $Dy_3Al_5O_{12}$ 融液の輻射スペクトル[B.Cockayne et al. J.Mater.Sci. 4(1969), p. 450]を図4に示すように、赤外領域にピークを有する。そのため、育成しようとする結晶の光吸収ピークが融液の輻射スペクトルのピークと一致する場合、例えば、希土類酸化物である酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)と酸化アルミニウム(Al_2O_3)を1:1の割合で化合したジスプロシウムアルミネート($DyAlO_3$)や、3:5の割合で化合したジスプロシウムアルミニウムガーネット($Dy_3Al_5O_{12}$)などは、融液からの輻射熱を成長中の結晶自身が吸収するため、結晶を通しての実効的な熱伝導が悪くなる。光吸収ピークが融液の輻射スペクトルと一致しない場合と比較して、融液内の温度勾配が緩くなり、自然対流の影響が弱まり、固液界面の形状が平坦から融液側に凹となり易くなるため、上記の従来法では安定して結晶を育成することができないという問題があった。

【0007】そこで、本発明では、上記の欠点を解消し、赤外領域に光吸収のピークを有する酸化物について、良好な結晶性を有する単結晶の育成方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、赤外領域に光学吸収のピークを有する酸化物単結晶を回転引上法で育成する方法において、育成雰囲気酸素分圧を 10^{-2} ～ 10^{-7} 気圧の範囲で制御することにより融液対流を制御し、結晶と融液の固液界面が下に凸の状態を保ちながら酸化物単結晶を育成する方法である。

【0009】

【作用】本発明者等は、赤外領域に光吸収のピークを有する酸化物の単結晶を回転引上法で育成する方法について鋭意研究する中で、育成雰囲気酸素分圧を 10^{-7} ～ 10^{-2} 気圧の範囲で制御すると、温度勾配を変化させなくとも自然対流が促進され、固液界面が融液側に凸の状態を常に維持することができ、結晶性の良好な酸化物単結晶を再現性よく育成できることを見出した。なお、上記の自然対流は融液表面の還元に伴う表面張力あるいは

粘性係数の変化に起因する現象であると考えられる。酸素分圧が 10^{-2} 気圧を上回ると自然対流の促進効果が小さく、また、 10^{-7} 気圧を下回ると融液の還元による極端な組成変動や著しい蒸発が発生するので好ましくない。なお、適正な酸素分圧は育成する材料によって異なるが、一般的には $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 気圧の範囲が好ましい。

【0010】図1は、本発明を実施するための回転引上装置の断面図である。るつぼ1の上部には、メガホン型のアフターヒータ2を設置し、るつぼ1を耐火るつぼ4内に配置し、その間にパブル3を充填し、アフターヒータ2の周囲には保温筒5を配置して融液の温度勾配を制御し、かつ育成結晶を保温する。耐火ルツボ4の周囲には高周波誘導用のワークコイル6を配置し、その位置は、育成する材料に応じて調整する。以上の育成装置はチャンパー7内に配置し、上部フランジ8及び下部フランジ9で封止し、下部フランジ9に接続した真空ポンプ10で真空排気し、結晶育成中は上部フランジ8に接続したガス導入管11を介して雰囲気ガスをチャンパー7内に供給する。るつぼ1の底には熱電対12を配置して温度をモニターする。

【0011】結晶の育成手順を説明すると、酸化物原料をるつぼ1内に投入し、上下のフランジ8、9でチャンパー7を閉じた後、真空ポンプ10で一旦排気してから雰囲気ガスをガス導入管11から供給し、ワークコイル6に通電して酸化物原料を熔融して融液が安定してから、引上軸13を下降して種結晶を融液に十分になじませた後、種結晶を回転しながら所定の速度で単結晶を引き上げる。

【0012】

【実施例】

(実施例1) 図1の回転引上装置を用いて、酸化物超伝導体薄膜のエピタキシャル成長用基板結晶としての応用が期待されるジスプロシウムアルミネート $DyAlO_3$ 単結晶を育成した。なお、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に垂直に切出したジスプロシウムアルミネートの光吸収特性は図2及び図3のとおりである。これらの図から明らかなように、赤外領域に幅広い光吸収ピークを有するため、従来の回転引上法では結晶に割れや歪みが発生し、育成結晶の径の変動が激しいため、結晶性の優れた単結晶を得ることが極めて困難であった。

【0013】出発原料としては、純度99.99%の酸化ジスプロシウム Dy_2O_3 粉末と純度99.999%の酸化アルミニウム Al_2O_3 粉末を、予め灼熱減量を測定して両粉末を原子比で $Dy:Al=1:1$ になるように秤量し、乾燥状態で混合した。その混合粉末を 4000 kg/cm^2 の圧力で冷間静水圧プレスで成形した後、大気中 1600°C で10時間焼成したものを出発原料とした。

【0014】次に、外径50mm、高さ50mm、厚さ

1.5mmのイリジウム製のるつぼに上記の出発原料460gを充填し、チャンパー内を真空ポンプで $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ まで真空排気した後、窒素ガスを大気圧になるまで導入し、再度真空ポンプで $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ まで真空排気した。その後、雰囲気ガスとして2%の水素ガスを含有する窒素ガスを毎分2リットルの流量でチャンパー内に導入した。ワークコイル6の位置は、その上端がるつぼ1の上端と一致するように調整した。そして、発振周波数25kHz、約6kWの高周波電力をワークコイルに徐々に印加してるつぼを加熱し、るつぼ内の原料を完全に熔融した。その時のるつぼ底部の温度は 1940°C であった。融液表面には、いわゆるスポークパターンが認められ、融液は表面でるつぼ壁側から中心に向かって盛んに対流していた。原料熔融後、組成の均一化を図るために約5時間そのまま保持した。その際、チャンパー出口側から雰囲気ガスをサンプリングして酸素分圧を調べたところ、 1×10^{-4} 気圧であった。

【0015】そして、予め $\langle 111 \rangle$ 方向に切り出した $DyAlO_3$ 種結晶を融液に浸し、約30分間なじませた後、結晶回転数毎分10回転、引上速度毎時2.0mmで育成を開始した。そして、約10mmのネッキングに続いて肩部を形成した。なお、肩部の開き角は約 60° とした。肩部に引き続いて直胴部を形成した。直胴部の直径はロードセルを用いた重量法によって制御した。るつぼに充填した原料の約50%を育成した後、引上速度を毎時30mmに手動で引上げて結晶を融液から切り離して育成を終了した。育成した結晶はアフターヒータ内で保持して約15時間かけて室温まで冷却した。得られた結晶は直径16mm、直胴部の長さ約60mmの均一な黄色透明なものであり、気泡やクラックなどの巨視的な欠陥は認められなかった。また、手動で切り離れた結晶の端部は、約4mm融液側に突出しており、育成中自然対流が優勢であったことが分かる。粉末X線回折の結果、得られた結晶は斜方晶であり、格子定数は $a=5.21\text{ \AA}$ 、 $b=5.33\text{ \AA}$ 、 $c=7.40\text{ \AA}$ であった。また、室温における誘電率は18であり、熱膨張係数は $7.6 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ であった。

【0016】(実施例2) 実施例1と同じ回転引上装置を用いて、ジスプロシウムアルミニウムガーネット $Dy_3Al_5O_{12}$ 単結晶を育成した。出発原料としては、純度99.99%の酸化ジスプロシウム Dy_2O_3 粉末と純度99.999%の酸化アルミニウム Al_2O_3 粉末を、予め灼熱減量を測定して両粉末を原子比で $Dy:Al=3:5$ になるように秤量し乾燥状態で混合した。その混合粉末を 4000 kg/cm^2 の圧力で冷間静水圧プレスで成形した後、大気中 1600°C で20時間焼成したものを出発原料とした。

【0017】次に、イリジウム製のるつぼに上記の出発原料440gを充填し、チャンパー内を真空ポンプで $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ まで真空排気した後、窒素ガスを大気圧

になるまで導入し、再度真空ポンプで 5×10^{-5} Torr まで真空排気した。その後、雰囲気ガスとして2%の水素ガスを含有する窒素ガスを毎分3リットルの流量でチャンバー内に導入した。そして、約5.8 kWの高周波電力をワークコイルに印加してつばを徐々に加熱し、つば内の原料を完全に熔融した。その時のつば底部の温度は 1940°C であった。融液表面には、融液対流に起因すると考えられるコントラストの強いスポークパターンが認められ、融液は表面でつば壁側から中心に向かって盛んに対流していた。融液組成の均一化を図るために原料熔融後約5時間そのまま保持した。その際、チャンバー出口側でサンプリングしたガスの酸素分圧は 1×10^{-4} 気圧であった。

【0018】そして、予め<111>方向に切り出した $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 種結晶を融液に浸し、約30分間なじませた後、結晶回転数毎分20回転、引上速度毎時2.0 mmで育成を開始した。そして、約10 mmのネッキングに続いて肩部を形成した。なお、肩部の開き角は約 40° とした。肩部に引き続いて直胴部を形成した。直胴部の直径はロードセルを用いた重量法により、直径18 mmを目標に制御した。つばに充填した原料の約30%を育成した後、高周波電力を徐々に高めて融液温度を上昇させるとともに、引上速度を毎時20 mmに上昇させて、徐々に結晶の直径を細くし、結晶を融液から切り離して育成を終了した。育成した結晶はアフターヒータ内で保持して約20時間かけて室温まで冷却した。得られた結晶は直径18 mm、直胴部の長さ約50 mm、結晶の直径は ± 0.2 mmの範囲で良好に制御され、黄色透明な結晶であり、気泡やクラックなどは全く認めら*

*れなかった。

【0019】(比較例1) 実施例2において、雰囲気ガスを窒素に0.5体積%の酸素を混合したガスをチャンバーに導入し、その他の条件は実施例2と同様にして結晶を育成した。チャンバーの出口側でサンプリングしたガスの酸素分圧は 5×10^{-4} 気圧であった。原料を完全に熔融した後の融液表面は、スポークパターンのコントラストが極めて弱く、非常に不明瞭であるとともに、その動きも極めて緩慢であった。そして、結晶育成において、重量法で直径制御することが困難であり、直径の変動幅は ± 0.6 mmであった。育成結晶は冷却中に無数のクラックが生じ、得られた結晶は不透明であった。

【0020】

【発明の効果】本発明は、赤外領域に光学吸収のピークを有する酸化物単結晶を回転引上法で育成するときに、育成雰囲気中の酸素分圧を制御することにより自然対流を促進して固液界面の形状を融液側に凸の状態を安定して維持することが可能になり、結晶性に優れた酸化物単結晶を安定して育成することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための回転引上装置の断面図である。

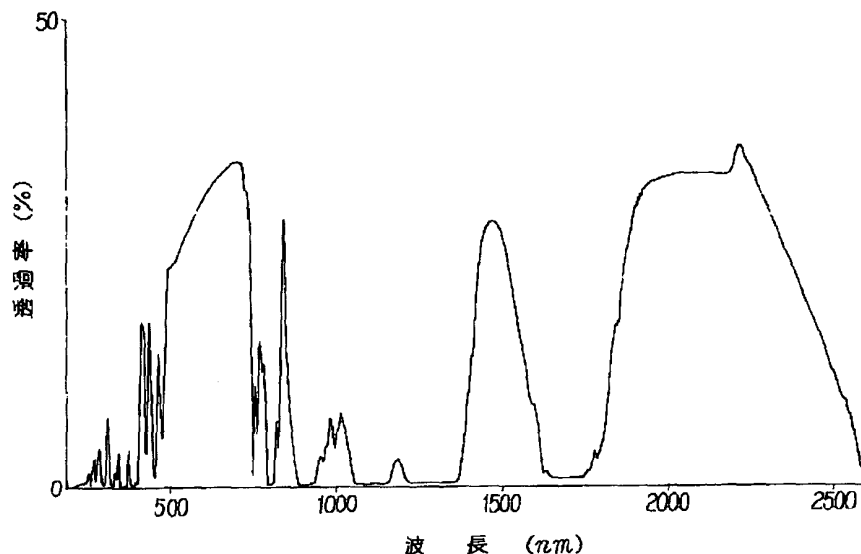
【図2】 DyAlO_3 融液の長波長側の放射スペクトルを示した図である。

【図3】 DyAlO_3 融液の短波長側の放射スペクトルを示した図である。

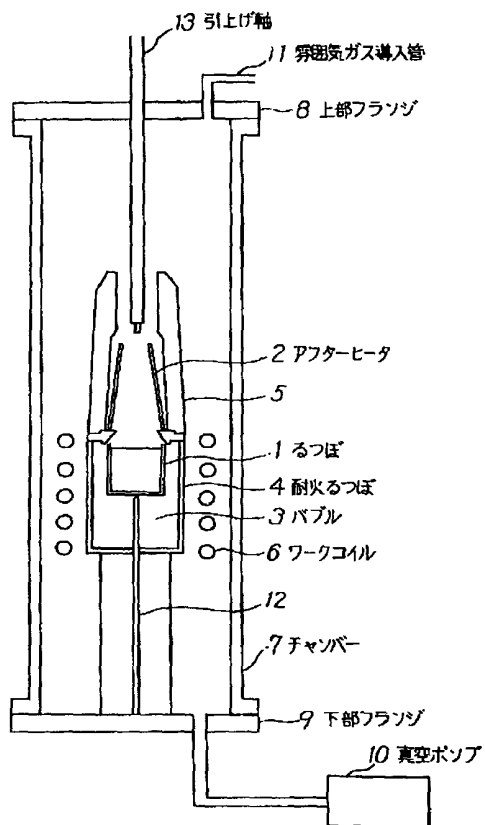
【図4】 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 融液の放射スペクトルを示した図である。

【図5】従来の回転引上装置の断面図である。

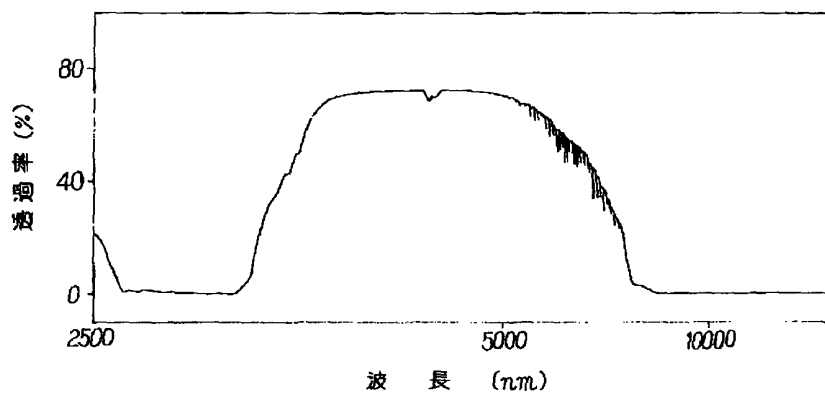
【図2】



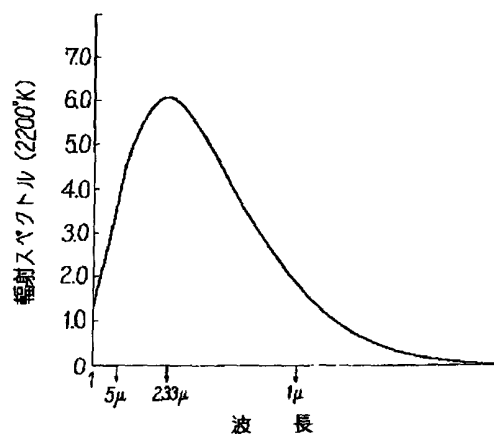
【図 1】



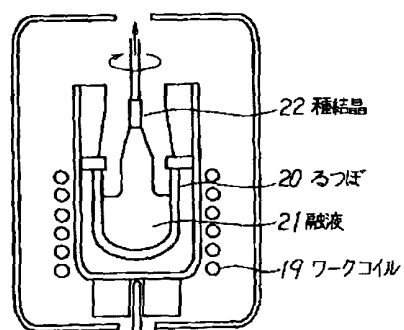
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H01S 3/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所